

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-128606

(43)Date of publication of application : 01.06.1988

(51)Int.Cl.

H01F 1/04

C22C 38/00

C22C 38/00

(21)Application number : 61-273985

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1986

(72)Inventor : IMAI HIDEAKI  
NOMURA JUNJI  
NAMIKATA TAKASHI

## (54) PERMANENT MAGNET

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve temperature characteristics, oxidation-resistant properties and magnet characteristic of a rare-earth-ferrous composition permanent magnet by a method wherein the composition is expressed by R-Fe-B-F (wherein R denotes at least one of rare-earth elements including Y) and the ratios of the components are specified.

CONSTITUTION: The permanent magnet of the present invention is made of material whose composition is expressed by a general formula  $R\alpha\text{Fe}(100-\alpha-\beta-\gamma)\text{B}\beta\text{F}\gamma$  (wherein R denotes at least one of rare-earth elements including Y) and  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  are within the ranges of atomic percentages of  $10 \leq \alpha \leq 30$ ,  $3 \leq \beta \leq 15$  and  $0.1 \leq \gamma \leq 10$  respectively and further  $4 \leq \beta + \gamma \leq 20$ . The atomic percentage of R must be 10W30 %. If the percentage is less than 10 %, the coercive force is reduced and, if the percentage is above 30 %, the flux density is degraded and the energy product is reduced. As R, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu are included and at least one of them must be contained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-128606

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 F 1/04  
C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

H-7354-5E

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月1日

D-7147-4K 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 永久磁石

⑯ 特 願 昭61-273985

⑰ 出 願 昭61(1986)11月19日

⑱ 発 明 者	今 井 秀 秋	静岡県富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者	野 村 順 治	静岡県富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑳ 発 明 者	南 方 尚	静岡県富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
㉑ 出 願 人	旭化成工業株式会社	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号	
㉒ 代 理 人	弁理士 小松 秀岳	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石

2. 特許請求の範囲

一般式  $R_{\alpha}Fe(100-\alpha-\beta-\gamma)B_{\beta}F_{\gamma}$  (但しRはYを含む希土類元素の少なくとも一種)で、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ の範囲がそれぞれ原子百分比で、

$$10 \leq \alpha \leq 30$$

$$3 \leq \beta \leq 15$$

$$0.1 \leq \gamma \leq 10$$

で、かつ  $4 \leq \beta + \gamma \leq 20$

であることを特徴とする永久磁石。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は希土類-鉄系組成を有する永久磁石に関するものである。

[従来の技術]

近年開発されたNd-Fe-B系の希土類永久磁石(例えば特開昭59-46008号)は、

これまでにない高い磁気特性が得られること、Sm-Co系永久磁石に比べ、FeやNdという資源が豊富で安価な材料を使用できるため低コストになり、非常に有用な材料である。しかし、この材料はキュリー点が低く温度特性が悪いということや、耐酸化性が低く空气中に長時間放置すると磁気特性が劣化するという欠点がある。

温度特性を改良するためにNd-Fe-B系合金のFeの一部をCoに置換する方法(例えば特開昭59-132104号)が行われているが、Coの添加によりキュリー点は大きくなるが、添加量を大きくするにつれ保磁力が低下するという問題がある。

Ndの一部を重希土類元素に置換する方法も提案されているが、温度特性は改善されても残留磁束密度が低下するという問題がある。

耐酸化性については焼結後の永久磁石の表面に樹脂コーティング、特殊なメッキ、あるいは蒸着によって湿気の透過を防ぐための薄

## 特開昭63-128606 (2)

膜を形成せしめるという方法が提案（例えば特開昭60-54406号、60-63901号）がなされているが、複雑な形状の物について実施することは難しく、またコストが高くなるという問題点を有している。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は以上の点を考慮してなされたもので、従来のNd-Fe-B磁石よりキュリー点が高く温度特性に優れるとともに耐酸化性が改善され、かつエネルギー積等の磁石特性にも優れる永久磁石を提供するものである。

## 〔問題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記問題点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、希土類-鉄系組成の永久磁石において、ホウ素およびフッ素を共存せしめると温度特性、耐酸化性、磁石特性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の永久磁石は、一般式

$R_{\alpha}Fe_{(100-\alpha-\beta-\gamma)}B_{\beta}F_{\gamma}$ （但しRはYを含む希土類元素の少なくとも一種）で、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ の範囲がそれぞれ原子百分比で、

$$10 \leq \alpha \leq 30$$

$$3 \leq \beta \leq 15$$

$$0.1 \leq \gamma \leq 10$$

で、かつ  $4 \leq \beta + \gamma \leq 20$

の組成である永久磁石である。

以下、本発明の永久磁石について詳細に説明する。

本発明においては、Rは原子百分比で10～30%であることが必要である。10%未満では保磁力が小さくなってしまい、30%を越えると磁束密度が低下するためエネルギー積が小さくなる。RとしてはY、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuが含まれ、この中の少なくとも一種を含有すればよい。また、ミッシュメタルやジジウム等の二種以

上の混合物を用いることもできる。

ホウ素としては原子百分比で3～15%であることが必要となる。3%未満では保磁力が小さいし、キュリー点も低いので実用的でない。

15%を越えると磁束密度が低く、エネルギー積の小さなものしか得ることができない。

フッ素としては原子百分比で0.1～10%であることが必要となる。フッ素が0.1%未満ではキュリー点温度上昇による減磁率や耐酸化性は改善されず、エネルギー積も向上しないし、10%を越えると磁束密度が低く、エネルギー積の小さなものしか得ることができない。

R-Fe-B系合金のフッ素の導入方法は、少なくとも一種の希土類フッ化物（ $RF_3$ 、Rは前述と同じ元素）をNd-Fe-B系合金に添加することにより行うことができる。

また、本発明においては（ホウ素+フッ素）の原子百分比が4～20%であることも必要で

ある。4%未満の場合は保磁力が小さく、キュリー点や耐酸化性も改善されない。20%を越えると磁束密度が低く、エネルギー積の小さなものしか得ることができない。

本発明において最も重要な点はフッ素を含有しているということであり、R-Fe-B系金属間化合物に $RF_3$ を添加した後に焼結することによりフッ素を導入することができる。 $RF_3$ の金属間化合物中の挙動は明らかではないが、1つの役割としては次のような事が考えられる。すなわち、R-Fe-B系金属間化合物の保磁力は主として逆磁区の核発生のしやすさにより決定されると考えられ、粒界部の欠陥が多いと逆磁区発生源となり保磁力は低くなる。 $RF_3$ は焼結時に焼結助剤として働き、粒界の欠陥を少なくする作用をするものと考えられる。

本発明はR-Fe-B-Fを基本成分としているが、Feの一部をCo、Ni、Al、Ti、Cr、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、

## 特開昭63-128606 (3)

Mo、Ru、Rh、Pd、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir等で置換することもできる。これらの添加量はFeの15%程度であり、これ以上多くなると磁束密度が小さくなり低エネルギー積のものしか得られない。また、上記のような金属元素の他に原子百分比で3%以下の酸素が存在していてもよい。

次に本発明の永久磁石の製造方法の一例について説明する。

最初に原子百分比でNd 15%、Fe 77%、B 8%の組成からなる合金を製造する。次いでボールミル等の粉碎手段を用いて該合金を粉碎する。焼結後の磁気特性を良好なものとするためには、粒径は10 $\mu$ 以下にすることが好ましい。粒径10 $\mu$ 以上では保磁力が小さくなってしまふ。粉碎された合金と所定量の希土類フッ化物を適当な混合装置によって混合し、原料粉末とする。この場合の希土類フッ化物の平均粒径は10 $\mu$ 以下であることが好ましく、10 $\mu$ 以上では均一混合が難しく、保磁

力を向上させることはできない。

次に該原料粉末を、15K Oeの磁場を印加して配向処理しながら所望の形状に成型する。焼結はAr等の不活性ガス雰囲気中において、1000~1200℃で0.5~3時間行い、続いて500~1000℃で1~20時間の時効処理を行う。このようにして磁気特性に優れた永久磁石を得ることができる。

## 〔実施例〕

以下、実施例によりさらに詳細に説明する。  
実施例1~9

原子百分比がネオジウム(Nd) 15%、鉄(Fe) 77%およびホウ素(B) 8%になるように各金属元素を配合し、Ar雰囲気下水冷鋼ポート中でアーク溶解した。得られた合金をN<sub>2</sub>雰囲気中で粗粉碎した後、さらにボールミルによって5 $\mu$ 以下の粒径まで微粉碎した。

該微粉末に焼結後の永久磁石中のフッ素(F)の原子百分比が3%になるように、平

均粒径が5 $\mu$ 以下の各種希土類フッ化物(RF<sub>3</sub>)を添加し、N<sub>2</sub>雰囲気中で混合し原料粉末とした。

該原料粉末を金型に入れ、15K Oeの磁界を印加しながら2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成形した。得られた成形体をAr雰囲気中で1000℃、1時間焼結し室温まで急冷した。次いでAr雰囲気中で850℃、1時間、続いて650℃、2時間の時効処理を行った後、室温まで急冷した。

ここで得られた永久磁石の組成は、原子百分比でNd 14.4R 1.0 Fe 73.9B 7.7 F 3.0であった。

得られた永久磁石の残留磁束密度(B<sub>r</sub>)、保磁力( $\mu$  H)、最大エネルギー積[(BH)<sub>max</sub>]、キュリー温度(T<sub>c</sub>)と磁束密度の温度係数を測定した。また耐酸化性について評価した。

## 比較例1

実施例1において原料粉末に希土類フッ化

物を添加しない以外は同一の条件で焼結、時効処理を行った。

上記実施例および比較例1で得られた永久磁石の磁石特性耐酸化性等を第1表に示す。

ただし、第1表の記載のうち、  
B<sub>r</sub>の温度係数：20~140℃における減少率、  
耐酸化性：80℃×90%RHにおいて1000時間  
放置後のB<sub>r</sub>の低下率である。

第1表

	希土類フッ化物	B <sub>r</sub> (kG)	$\mu$ H (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (kG Oe)	T <sub>c</sub> ℃	B <sub>r</sub> の温度 係数(1/℃)	耐酸化性 (%)
実施例1	YF <sub>3</sub>	13.6	11.6	39.6	322	-0.07	0.8
・ 2	LaF <sub>3</sub>	13.3	11.5	38.8	323	-0.06	0.9
・ 3	PrF <sub>3</sub>	13.1	11.7	39.8	325	-0.07	0.8
・ 4	NdF <sub>3</sub>	13.0	11.4	39.7	324	-0.06	0.7
・ 5	GdF <sub>3</sub>	13.0	11.8	40.1	326	-0.06	0.7
・ 6	TbF <sub>3</sub>	13.4	12.1	41.5	324	-0.06	0.7
・ 7	DyF <sub>3</sub>	13.0	12.0	39.8	325	-0.06	0.8
・ 8	TmF <sub>3</sub>	12.9	11.6	39.5	323	-0.06	0.9
・ 9	LuF <sub>3</sub>	12.8	11.5	39.2	324	-0.06	0.8
比較例1	無	12.8	11.2	35.8	316	-0.12	1.5

## 特開昭63-128606 (4)

## 実施例10～12

実施例1において原料粉末にフッ化テルビウムを、合金中のフッ素の原子百分比が0.3、6、9%になるように添加する以外は同一の方法で焼結、時効処理を行った。得られた永久磁石の磁石特性を第2表に示す。

## 比較例2

実施例1において原料粉末にフッ化テルビウムを、合金中のフッ素の原子百分比が15%になるように添加する以外は同一の方法で焼結、時効処理を行った。得られた永久磁石の磁石特性を第2表に示す。

第2表

	合金組成% (原子百分比)					Br (KG)	Hk (KDe)	(BH) <sub>max</sub> (MG Oe)	Tc (℃)	Brの温度 係数(%/℃)	耐酸化 性(%)
	Nd	Tb	Fe	B	F						
実施例10	14.9	0.1	76.7	8.0	0.3	12.9	11.2	36.3	318	-0.09	1.1
・ 6	14.4	1.0	73.9	7.7	3.0	13.4	12.1	41.5	324	-0.06	0.7
・ 11	13.8	2.0	70.8	7.4	6.0	13.3	12.2	41.1	341	-0.05	0.6
・ 12	13.2	3.0	67.8	7.0	9.0	12.9	11.8	26.4	340	-0.05	0.6
比較例2	12.0	5.0	61.6	5.4	15.0	11.2	10.7	13.6	341	-0.05	0.6

第4表

	合金組成% (原子百分比)					Br (KG)	Hk (KDe)	(BH) <sub>max</sub> (MG Oe)	Tc (℃)	Brの温度 係数(%/℃)	耐酸化 性(%)
	Nd	Tb	Fe	B	F						
実施例16	14	2	76	4	4	13.0	12.1	39.5	325	-0.07	0.8
・ 17	12	2	76	4	6	13.1	12.0	39.6	329	-0.05	0.6
・ 18	10	2	78	6	6	13.2	12.2	40.1	328	-0.05	0.6
・ 19	12	2	72	8	6	12.8	12.1	31.6	328	-0.05	0.6
・ 20	12	2	68	12	6	11.9	11.9	25.9	330	-0.05	0.6

## 実施例21

原子百分比がネオジウム15%、鉄70%、コバルト7%、およびホウ素が8%になるように各金属元素を配合し、以下実施例1と同一の方法により微粉碎した。該微粉末に焼結後の永久磁石中のフッ素の原子百分比が3%になるようにフッ化テルビウムを添加し、実施例1と同一の方法により焼結、時効処理を行い永久磁石を得た。磁石特性としては  
(BH)<sub>max</sub>は39.6MG Oe、キュリー温度340℃、Brの温度係数-0.05、および耐酸化性0.6%であった。

## 実施例13～15

希土類フッ化物としてフッ化プラセオジウムを用い、実施例1と同一の方法を用いて第3表に示す合金組成を有する永久磁石を作成した。その磁石特性を第3表に示す。

第3表

	合金組成% (原子百分比)					Br (KG)	Hk (KDe)	(BH) <sub>max</sub> (MG Oe)	Tc (℃)	Brの温度 係数(%/℃)	耐酸化 性(%)
	Nd	Tb	Fe	B	F						
実施例13	13	1.5	76.5	4.5	4.5	13.2	12.2	40.4	327	-0.06	0.6
・ 14	18	1.5	71.5	4.5	4.5	12.7	11.8	27.3	328	-0.05	0.6
・ 15	25	1.5	64.5	4.5	4.5	11.3	11.1	23.6	328	-0.05	0.6

## 実施例16～18

希土類フッ化物としてフッ化ジスプロシウムを用い、実施例1と同一の方法を用いて第4表に示す合金組成を有する永久磁石を作成した。その磁石特性を第4表に示す。

## [発明の効果]

以上説明したように、本発明の永久磁石は、従来の永久磁石に比較して高エネルギー積を有し、温度上昇による減磁率が小さく、耐酸化性に優れているので実用上極めて有用である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 小松 秀 岳

代理人 弁理士 旭 宏